

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

钯的配合物在金属形貌控制以及催化反应中的应用研究

李欢

工作完成日期 2013 年 10 月 10 日

报告提交日期 2013 年 10 月 20 日

厦门大学

2013 年 10 月

钯的配合物在金属形貌控制以及催化反应中的应用研究

Applications of Pd complexes in catalysis and shape-controlled synthesis of nanoparticles

博 士 后 姓 名 李欢

流动站（一级学科）名称 化学

专 业（二级学科）名称 无机化学

研究工作起始时间 2011 年 8 月

研究工作期满时间 2013 年 8 月

厦 门 大 学

2013 年 10 月

厦门大学博士后研究工作报告著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（√）， 2、不保密（ ）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

内 容 摘 要

金属有机化学是有机化学和无机化学交叠的一门分支课程,其研究对象主要是金属配合物,是指一类含有金属—碳等化学键的化合物。金属配合物在许多领域都有着非常重要的作用。在催化领域里,其影响尤为显著。比如,使用一氧化碳或者烯烃作为单体来合成聚合物的反应,大部分是由金属配合物类型的催化剂来完成的。全世界所有的聚乙烯和聚丙烯的合成均是由金属有机催化剂,尤其是 Ziegler-Natta 催化剂来合成。同时,从反应机理的研究上来讲,有机化合物分子是如何通过与金属中心配位来完成活化和催化转化也是极为重要和具有挑战性的研究课题。所以,金属配合物不仅一类重要的催化剂,同时也是认识金属催化过程和机理的关键点。

本文分为两部分,均以 Pd 的金属配合物为出发点,分别研究了一种 Pd(I) 配合物在超薄 Pd 片的合成中的关键作用以及一种乙炔的 Pd(II)的配位聚合物在 Suzuki-Miyaura 偶联反应中的催化应用。

主要内容如下:

1) 以 PdCl_4^{2-} 为原料,在 CO 气氛下合成了 Pd 的双核羰基配合物,即 $[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 。将它的 DMF 溶液简单地与适量的 H_2O 混合后,即可在室温条件下得到尺寸均一的、厚度仅为 1.8nm 的超薄 Pd 片。反应过程中不加入任何表面活性剂或聚合物,所得 Pd 片表面清洁,并在催化反应中表现出了良好的活性。

2) 在室温条件下,将乙炔通入氯钯酸的水溶液,即可得到呈纳米颗粒聚集体状的聚乙炔支载的 Pd(II)催化剂。该催化剂为棕红色粉末,其制备流程极为简便,且条件温和,所以易于规模合成。采用各种表征手段对其结构进行了深入研究。同时,该催化剂在 Suzuki 偶联反应中表现出很高的活性,在水相 Suzuki 反应中优势更为明显。

关键词: 钯配合物, 超薄钯片, 偶联反应, 乙炔, 羰基络合物

Abstract

Organometallic chemistry combines the aspects of inorganic and organic chemistry. It is the study of chemical compounds containing bonds between carbon and a metal. Organometallic compounds have been playing important roles in multidisciplinary fields. Catalysis by organometallic compounds have drawn a great deal of attention and achieved enormous success. For example, the synthesis of carbon monoxide and alkene-derived polymers mostly involves organometallic catalysts. All the world's polyethylene and polypropylene are produced via organometallic catalysts, usually heterogeneously via Ziegler-Natta catalysis. Furthermore, from the reaction mechanism point of view, how the organic molecules get activated and converted to product through coordination with the metal center has been one of the most challenging research subjects. Therefore, organometallic chemistry is not only one of the most important catalysts, but also the key to understand the catalytic process involving metal.

This thesis includes two major parts, which are both based on organometallic compounds of Pd. To be specific, the main contents of these works are:

1) A Pd(I) complex, $[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ was synthesized at mild reaction conditions. When mixing its DMF solution with an appropriate amount of H_2O at room temperature, the ultrathin Pd nanosheets with uniform size and thickness (1.8 nm) were conveniently produced. In this process, no surfactant or polymer was used, making the products very clean on its surface. Hence, the as-prepared Pd nanosheets showed superior catalytic activity.

2) A assembly of nanoparticulate-polyacetylene supported Pd(II) catalyst was produced at room temperature by simply reacting a PdCl_4^{2-} aqueous solution with acetylene at room temperature. Extensive characterization was performed on this brown-red powder. Meanwhile, this new catalyst exhibited superior ability to catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, especially in H_2O .

Keywords: Pd complex, Pd nanosheets, cross-coupling, acetylene, carbonyl compounds

目录

| | |
|---|----|
| 第一章 使用 Pd(I)羰基配合物与 H ₂ O 混合的方法制备表面清洁的超薄钯片 | 1 |
| 1.1 引言 | 1 |
| 1.2 实验部分 | 2 |
| 1.2.1 仪器和试剂 | 2 |
| 1.2.2 通过[Pd ₂ Cl ₄ (μ-CO) ₂] ²⁻ 合成表面清洁的 Pd 片 | 3 |
| 1.2.3 PVP 存在条件下合成 Pd 片 | 3 |
| 1.2.4 [Pd ₂ Cl ₄ (μ-CO) ₂] ²⁻ 的结晶和表征 | 4 |
| 1.2.5 X 射线吸收光谱测试 | 4 |
| 1.2.6 苯乙烯的氢化 | 4 |
| 1.2.7 电化学表征 | 5 |
| 1.3 结果与讨论 | 5 |
| 1.4 结论 | 16 |
| 第二章 聚乙炔纳米颗粒负载的 Pd(II)催化剂的合成、表征及其在 Suzuki 反应中的应用 | 18 |
| 2.1 引言 | 18 |
| 2.2 实验部分 | 19 |
| 2.2.1 仪器和试剂 | 19 |
| 2.2.2 聚乙炔纳米颗粒负载的 Pd(II)催化剂的合成 | 20 |
| 2.2.3 将 NP-Pd 应用于 Suzuki 偶联反应的一般步骤 | 20 |
| 2.2.4 X 射线吸收光谱的测试和数据处理 | 20 |
| 2.3 结果与讨论 | 21 |
| 2.4 结论 | 34 |
| 参考文献 | 35 |
| 致 谢 | 39 |
| 博士后期间发表的论文 | 40 |
| 个人简历 | 40 |

第一章 使用 Pd(I)羰基配合物与 H₂O 混合的方法制备表面 清洁的超薄钯片

1.1 引言

贵金属纳米材料的形貌对其光学、催化性能等性质有着重要影响。具有特定形貌的贵金属纳米颗粒在诸如催化、光学、生物标记以及光热疗等领域里取得了广泛的应用。因此，发展可以有效调控贵金属纳米材料形貌的合成方法是近年来纳米领域的研究热点之一。¹⁻⁹ 多种非常有效的合成方法已经成功地应用于贵金属的形貌控制合成。这些方法包括，光化学法、电化学方法、模板法等等。^{6,10-12} 使用湿法化学，即在溶液相中合成贵金属纳米晶是使用最为广泛的方法之一，但是这种方法需要对体系进行严格地动力学及热力学控制以保证产物的形貌均一以及实验的可重复性。^{3,9,13} 所以，溶液相中典型的贵金属纳米晶的形貌控制合成通常会使用添加剂来达到这一目的。经常使用的添加剂包括表面活性剂（如十六烷基三甲基溴化铵），聚合物，生物分子以及很多小的吸附分子（比如 CO、NO₂ 等）。¹³⁻²⁰ 尽管科学工作者们付出了很大的努力，但是要想真正搞清楚使用的添加剂和由此形成的具有确定形貌的纳米晶体之间的因果关系仍然是极具挑战性的一项工作。因此，要想从分子水平上理解形貌控制的原理仍然有很多问题需要解决。

使用较小的、可以选择性吸附于贵金属表面的分子来控制纳米晶的形貌也是近年来的研究热点之一。与其他形貌控制剂（如聚合物、生物分子）相比，小分子具有结构明确、简单，吸附方式及吸附能都在表面科学中有深入研究以及容易在反应过程中引入和在反应后除去等特点。因此，对于确定形貌贵金属纳米晶的形成机理研究来说，使用小分子作为控制剂是具有一定优势的。比如，使用如 CO、胺（如甲胺）、卤素（如 I⁻）等小分子可以有效地对 Pt、Pd 等金属进行形貌调控。²¹⁻²⁸ 对于不同的金属来说，同样的小分子会表现出不同的形貌调控作用。以 CO 分子为例，它更趋向于吸附在 Pd 的 {111} 面上，从而使得由 {111} 面为主要暴露面的超薄 Pd 片以及 Pd 四角叉可以在 CO 气氛下合成出来。^{26,28} 但如果将

同样的小分子应用于 Pt 的纳米晶合成中，由于 CO 更倾向于吸附于 Pt 的 {100} 面，产物则会以 Pt 立方体为主。^{22,23} 但是，在液相合成中，包括使用小分子作为形貌控制剂等方法，通常需要加入弱配位的聚合物（比如聚乙烯吡咯烷酮，PVP）或者表面活性剂（比如十六烷基三甲基溴化铵，CTAB）来稳定生成的贵金属纳米晶，以保证其形貌的均一。但是使用这些物质可能会导致以下两个问题：1）纳米晶表面会被这些物质覆盖，影响催化中心的有效暴露，从而对纳米晶在催化中的应用造成直接影响。所以，当研究不同形貌的纳米晶的催化活性时，不应该简单地将这个问题忽略掉；2）由于这些聚合物（或表面活性剂）和起到形貌控制作用的分子的共存，有可能会使探究特定形貌形成的原因变得更加扑朔迷离。所以，合成表面清洁的纳米晶无论对于研究其催化性能还是形成机理来说，都应该具有重要的意义。

在这部分工作中，我们发展了一种新的制备表面清洁的超薄 Pd 片的方法。即，将一种 Pd(I) 的配合物， $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ 的 DMF 水溶液与适量的水在室温下混合即可得到尺寸均一的 Pd 片。 $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ 是一种双核的、Pd 的羰基配合物，其中 Pd 呈 +1 价。这种配合物早在 1942 年即被初次报道²⁹，后来该化合物又被光谱和 X 射线单晶衍射仪分别表征，从而最终确定了其结构。虽然，关于该 Pd 的羰基配合物的研究由来已久，但绝大部分研究是关于其结构和反应性能的。将其应用于 Pd 片的合成从未被报道过。³⁰⁻³⁵ 更重要的是，通过这种简便方法合成出来的 Pd 片表面没有聚合物的覆盖，与 PVP 存在条件下合成出来的 Pd 片相比，其在电催化氧化 HCOOH 以及苯乙烯加氢中都表现出卓越的活性。

1.2 实验部分

1.2.1 仪器和试剂

氯化钯、聚乙烯吡咯烷酮（PVP，K30，分析纯）、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、苯乙烯、乙醇、浓盐酸购自国药集团，均为分析纯。所有用水为超纯水（Millipore， $\geq 18 \text{ M}\Omega$ ）。

透射电镜（TEM）和高分辨 TEM（HRTEM）表征在 TECNAI F-30 高分辨透射电镜上进行。可见紫外吸收光谱在 Cary-5000 上进行表征，红外吸收光谱使

用 Nicolet Avatar 330, 粉末 X 射线衍射使用 X'PertX 射线衍射仪, ^{13}C NMR 表征在 Bruker AV400 NMR 谱仪上进行, 单晶 X 射线衍射分析在 Agilent 公司的 SuperNova X 射线单晶衍射仪上表征, 电化学实验均在 CHI760D 电化学工作站 (CH 仪器公司) 上进行。采用传统的三电极体系, 工作电极为直径为 3 mm 的玻璃碳电极, 参比电极 (RE) 为 KCl 饱和甘汞电极 (SCE), 对电极为铂丝。所有电化学实验均在室温下 (25°C) 进行。X 射线吸收光谱 (XAFS) 在上海同步辐射光源进行 (BL14W1 光站)。

1.2.2 通过 $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ 合成表面清洁的 Pd 片

首先, 将 PdCl_2 与含有 2 倍量 HCl 的浓盐酸溶液在 70°C 下反应 1 个小时, 至形成红棕色、透明的 H_2PdCl_4 水溶液。之后, 将所得溶液稀释至 1mol/L 。取该 H_2PdCl_4 溶液 $30\mu\text{L}$ 于 10mL DMF 中均匀分散。之后, 将稀释后的溶液转移至一耐压玻璃容器中, 并于室温通入 1atm 的 CO 气体, 搅拌 15min 。溶液颜色很快由浅棕红色变为淡黄色。之后, 移除 CO 气氛, 并使用移液枪将 1mL 纯净水滴入其中。溶液状态迅速由浅黄色的透明溶液变为黑蓝色、胶体状的溶液。继续反应 15min 后, 离心分离产物。

1.2.3 PVP 存在条件下合成 Pd 片

乙酰丙酮钯(II) 10mg , PVP (32mg , $\text{MW}=30000$) 分别溶解于 DMF (2mL) 和 H_2O (4mL) 的混合溶剂中。所得黄色溶液转移至耐压玻璃瓶后通入 1atm CO。在该压力下, 使用油浴锅将该溶液于 0.5h 内加热至 100°C , 并在该温度下保持 2.5h 。在该过程中, 黄色溶液逐渐变为黑蓝色胶体溶液。反应完毕后, 将其冷却至室温并离心分离。

为了尽可能地移除覆盖于 Pd 表面的 PVP, 使用如下方法进行清洁。将产物分散于 1mL 乙醇, 超声充分分散。加入 8mL 丙酮稀释后, 高速离心 (14500rpm) 分离固体物质, 并移除上清液。该步骤共重复 6 次。

1.2.4 $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ 的结晶和表征

30 μL 1M 的 H_2PdCl_4 溶液加入 1 mL 的 DMF 中。通入 1 atm CO 10 min 使该溶液由棕红色变为浅黄色后继续反应 10 min。将 10mg 溴化四苯基膦溶解于 3 mL CH_2Cl_2 中，并将该溶液滴入前述 DMF 溶液中，这个过程中要保持 CO 气氛。取 1mL 混合后所得溶液于结晶管中，缓慢加入 10mL 正己烷使分层。将该结晶管封好后置于 4°C 冰箱中结晶。通常情况下，1 h 之后即可以得到淡黄色针状晶体。

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]$ 的单晶测试是在 Angilent 公司的 SuperNova 单晶衍射仪上进行的，Mo 靶 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)，温度 293K。数据收集使用 CrysAlis^{Pro}。结构的解析使用 SHELXS-97，Olex2。

1.2.5 X 射线吸收光谱测试

对 1.2.1 部分中所得黄色 DMF 溶液（不加入水）进行 X 射线吸收分析。测试使用上海同步光源提供的 X 射线源，在标准透射模式下进行。所收集的数据使用商业软件 WinXAS 进行分析、拟合。1.2.3 部分所收集的晶体数据可以提供 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]$ 中 Pd 配位环境的精确信息（键长等）。利用这些数据和 FEFF 代码，可以拟合出该配合物在 Pd 的 k 吸收边的 X 射线吸收数据。之后将这些数据导入 WinXAS 中对前述黄色溶液的吸收光谱进行拟合，从而得到黄色溶液中 Pd 的配位信息。具体见结果与讨论部分。

1.2.6 苯乙烯的氢化

在使用 1.2.1 所述方法合成的 Pd 片进行催化反应前，先将其负载于碳纳米管（CNT，直径 60-100nm，长 5-15 μm ）。负载方法简便：将表面清洁的 Pd 片的 DMF 溶液逐滴滴入搅拌中的碳纳米管的乙醇分散液中。随着滴加，溶液中的黑蓝色迅速退去，证明 Pd 片很快吸附于碳纳米管上。之后，移除上清液并真空干燥之后，得到碳纳米管负载的清洁 Pd 片，确保 Pd 的投入量为 5% 即可。

取上述 5% 的负载型催化剂 Pd/CNT 5.6mg，分散于 15mL 的乙醇中，并加入 8.66 mmol 的苯乙烯（1mL）。在恒温 25°C 时，通入 1atm H_2 使反应开始。为了跟踪反应进程，每半小时取样 200 μL ，分离催化剂后使用气相色谱检测（GC）。

使用 PVP 保护的 Pd 的催化方法与上述方法类似，但是由于有 PVP 的保护，所以不加入 CNT 进行负载。

1.2.7 电化学表征

玻碳电极事先依次用粒径为 1 和 0.05 μm 的氧化铝粉末打磨，然后在乙醇和水中超声 15 分钟。将新制备的表面清洁的 Pd 溶液滴于其上并自然晾干，作为工作电极。使用甘汞电极和 Pt 箔片作为参比电极和对电极。HCOOH 的氧化，循环伏安法在 0.5M H_2SO_4 和 0.25M HCOOH 的溶液中进行，扫速为 50mV/s。

1.3 结果与讨论

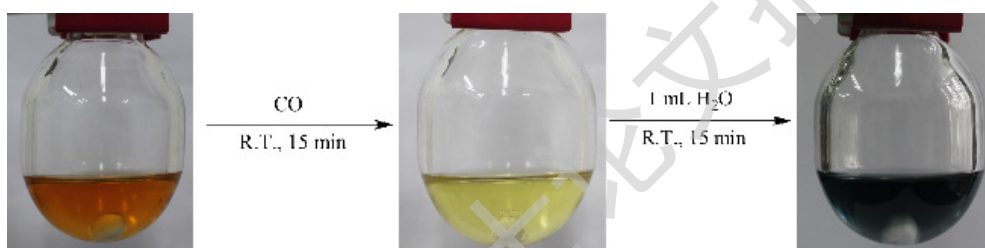


Fig. 1-1 The photographs of PdCl_4^{2-} DMF solution (left), after treated with CO (middle) and after further addition of 1mL H_2O .

如图 1-1 所示为反应过程中各阶段的照片。氯钯酸溶于 DMF 后呈浅棕红色，室温通入 CO 后，很快变为淡黄色。之后，移除 CO，并在该黄色溶液中加入 1mL H_2O 。加入瞬间，溶液颜色变深，很快由淡黄色变为黑蓝色。而该颜色是超薄 Pd 片的特征颜色，这之前已有报道。²⁸ 另外，我们也对三个阶段的溶液进行了紫外可见光吸收光谱分析，如图 1-2 所示。

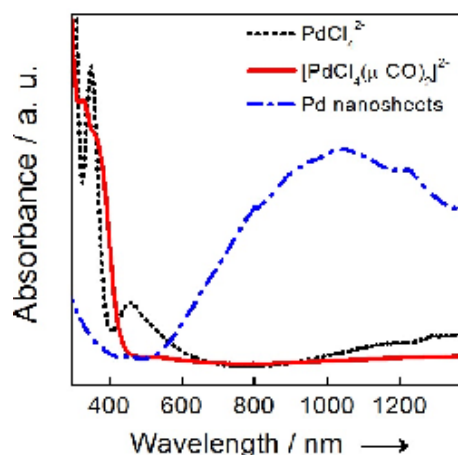


Fig. 1-2 The UV-Vis spectra of PdCl_4^{2-} DMF solution (dot), after treated with CO (solid) and after further addition of 1mL H_2O (dash-dot).

图1-2 紫外可见吸收光谱中,红棕色的 PdCl_4^{2-} DMF 溶液在 336nm 以及 436nm 处有两个明显的吸收峰,对应于 d-d 跃迁以及配体到金属中心的电荷转移。而黄色中间体的溶液的吸收峰在 329 和 369nm 的位置上,显示了 Pd 配位环境的变化。更为显著的是,当对加入水后的形成的黑蓝色胶体溶液进行吸光光谱表征时,在近红外区域出现了明显的吸收峰,而与浅棕红色和淡黄色溶液的吸收光谱极为不同,但却和之前报道的超薄 Pd 片的吸收光谱十分相似。²⁸ 所以,我们相信加入水后的产物应该为类似的 Pd 片。为了进一步证明,我们对它进行了透射电镜表征 (TEM), 如图 1-3 所示。可以看到,黑蓝色的溶液中确实含有了尺寸均一的 Pd 片,经过统计,得到其平均直径 (对角线) 为 23nm。

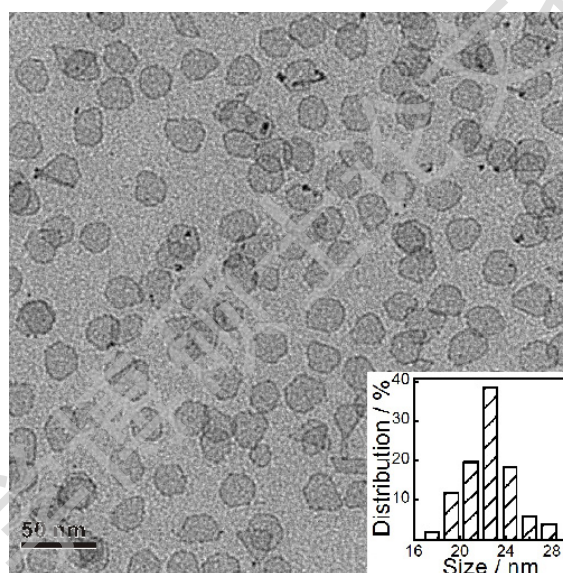


Fig. 1-3 TEM of Pd nanosheets yielded by mixing the yellow solution with H_2O .

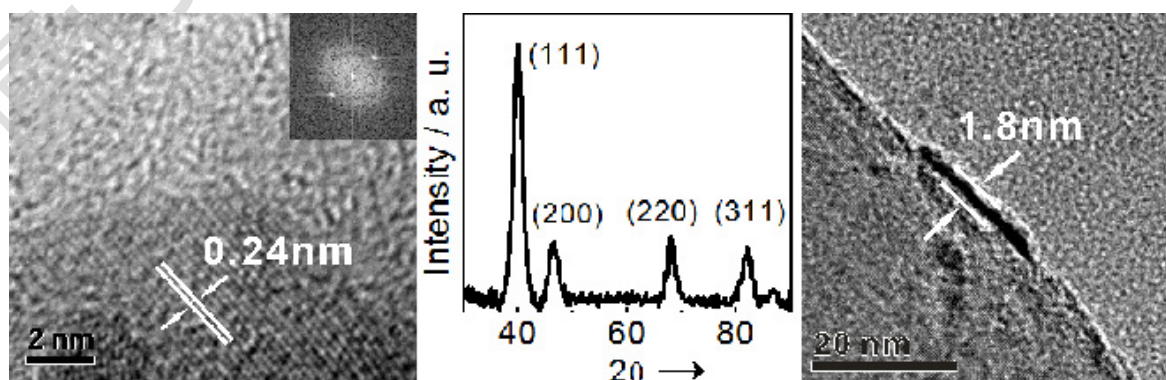


Fig. 1-4 HRTEM (left) and XRD (middle) of Pd nanosheet and a side-view image of one Pd nanosheet on CNT.

从图 1-4 中的高分辨电镜可以清晰看到一个 Pd 片的晶格纹理，量得其晶格间距为 0.24nm，对应于面心立方结构（fcc）的 Pd 的 1/3（422）面。1/3（422）的出现是由于堆垛层错导致的，这与之前报道的结果一致。²⁸ Pd 片的 XRD 图也进一步证明了产物 Pd 片的 fcc 堆积结构。所以，Pd 的上下两个面为 Pd（111）面，而六个侧面则为 Pd（100）面。由于 Pd 片具有超薄的结构，它更倾向于平躺在铜网上，要想直接测量其侧边的厚度是比较困难的。为了解决这个问题，我们将碳纳米管（CNT）引入到 Pd 片的 DMF 溶液中，使 Pd 片吸附在碳管的外壁上，以便于观察 Pd 片的厚度，如图 1-4 所示。通过这种方法，可以直接量得 Pd 片的厚度为 1.8 nm。而之前的离散偶极子近似方法（DDA）研究表明，正是由于 Pd 的超薄结构导致了其特殊的对于近红外光的吸收性质。

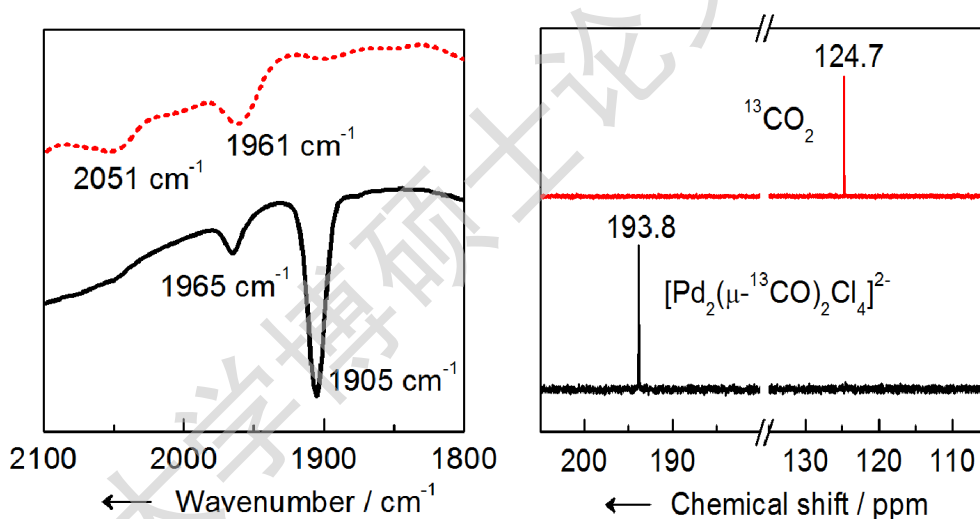


Fig. 1-5 FT-IR (left) and ¹³C NMR of the yellow solution before and after addition of H₂O.

因为简单地将黄色中间体溶液与适量的 H₂O 混合后就可以得到尺寸均一的 Pd 片，所以有必要对黄色中间体溶液中所包含的 Pd 的物种进行深入的分析 and 表征，以确定其结构。我们首先对该溶液进行了红外光吸收光谱分析，如图 1-5。在涉及羰基振动的区域里，我们观察到两个较为明显的吸收峰，分别位于 1905 cm⁻¹ 和 1965 cm⁻¹。通过与文献对比，我们将这两个吸收峰分别归属于 [Pd₂Cl₄(μ-CO)₂]²⁻ 中桥连羰基的不对称和对称伸缩振动 ν(C=O)。我们使用同位素 ¹³C 标记的 ¹³CO 来合成黄色中间体，以便对其进行 NMR 分析。我们观察到化学位移值为 193.8ppm 的峰。通过与文献对比，这个峰归属为 [Pd₂Cl₄(μ-CO)₂]²⁻ 中桥

连羰基中的 ^{13}C 信号。^{32,36}

红外和 ^{13}C NMR 初步证明了黄色溶液中的 Pd 中间体为 $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ 。为了进一步确定该结构，我们引入了四苯基氯化磷作为平衡电荷的阳离子将 $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ 结晶出来，并通过单晶 X 射线衍射分析精确表征其结构。经常使用的四丁基氯化铵等季铵盐作为抗衡阳离子的方法在不适用于我们的体系，多次试验后未获成功。所以，我们选择了具有更大体积，同时由于四个苯环的存在而更为刚性的阳离子，四苯基氯化磷， Ph_4PCl 。实验证明，使用这种阳离子可以方便地得到的 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})_2]$ 单晶。其结构如图 1-6 所示。

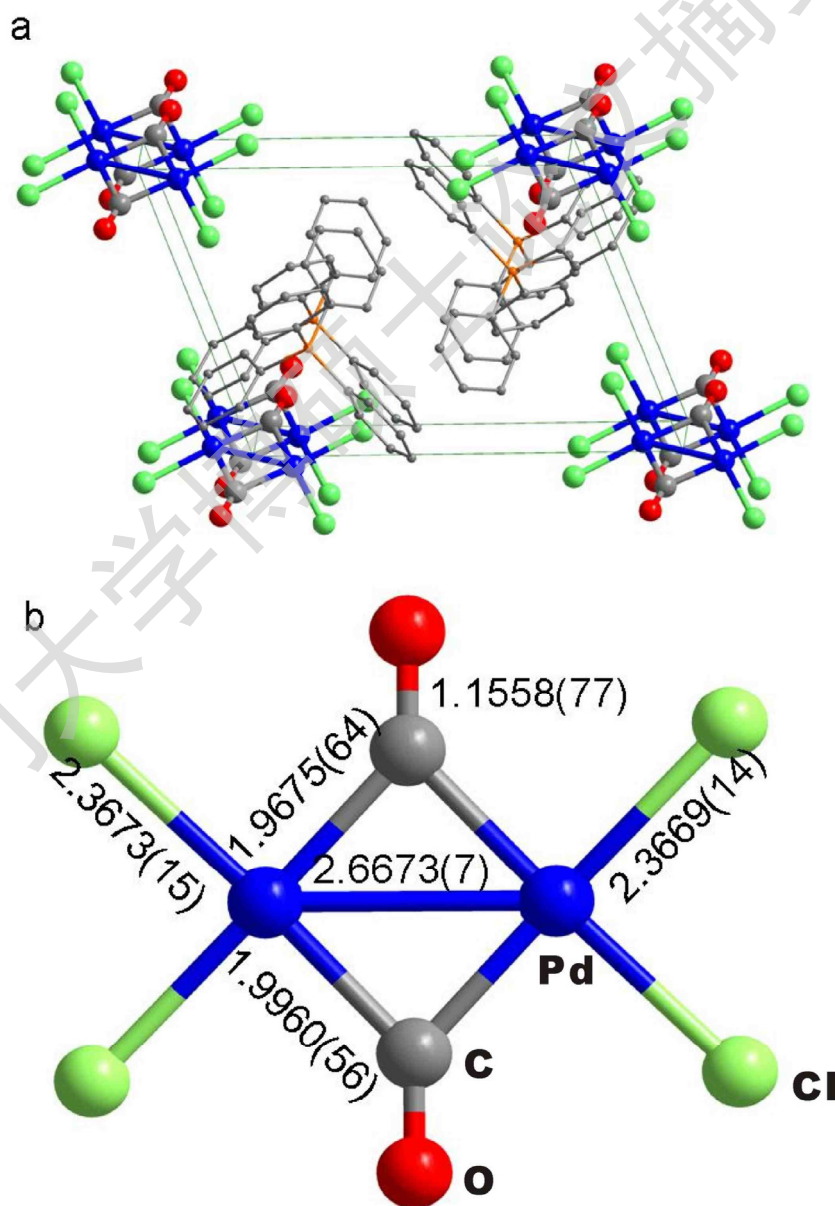


Fig. 1-6 Crystal structure of $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]$: (a) packing structure of PPh_4^+ with $[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$; (b) Bond lengths (Å) for different bonds in $[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$.

单晶结构分析，直接证明了我们所得到的黄色晶体所含的阴离子确实为 $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ 。同时，该晶体为三斜晶系，空间群 $P-1$ ，请参考表 1-1 中列出的相关晶体结构数据。在 $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ 中，两个 Pd 原子成键（键长为 $2.6673(7)\text{\AA}$ ）。同时，两个 Pd 原子通过两个桥连的羰基连接。除此之外，每个 Pd 原子还分别于两个 Cl 原子相配位。从而，在 $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ 中 Pd 为+1 价。

Table 1-1 Crystal data and structure refinement for $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})_2]$

| | |
|--|--|
| Empirical formula | $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}$ |
| Formula weight | 544.68 |
| Temperature | 293(2)K |
| Wavelength | 0.71073 \AA |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | $P-1$ |
| Unit cell dimensions | $a=9.4793(17)\text{\AA}$, $\alpha=67.265(3)^\circ$, $b=10.2608(18)\text{\AA}$, $\beta=80.536(3)^\circ$, $c=13.208(2)\text{\AA}$, $\gamma=71.201(3)^\circ$ |
| Volume | 1120.5(3) \AA^3 |
| Z | 2 |
| Density | 1.624 mg/m^3 |
| Absorption | 1.153 mm^{-1} |
| F(000) | 546 |
| Crystal size | 0.30×0.10×0.10 mm^3 |
| Theta range for data collection | 1.67 to 28.47° |
| Index ranges | $-9\leq h\leq 12$, $-11\leq k\leq 13$, $-16\leq l\leq 17$ |
| Reflections collected | 6923 |
| Independent reflections | 5001 [$R(\text{int}) = 0.1218$] |
| Completeness to $\theta = 26.00^\circ$ | 98.3% |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.8934 and 0.7236 |

| | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| <i>continued</i> | |
| Goodness-of-fit on F^2 | 2.934 |
| Final R indices [I 2sigma(I)] | R1 = 0.0572, wR2 = 0.1466 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0588, wR2 = 0.1470 |
| Largest diff. peak and hole | 1.385 and -1.817 e.Å ⁻³ |

虽然 $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ 可以用适当的方法结晶出来，但这并不能够充分证明通入 CO 后形成的淡黄色溶液仅仅包含该阴离子。原因是，假如存在其他类型的 Pd 的配合物，它不一定能够经上述方法结晶出来；另外一方面，即便这些不同的产物结晶出来，由于单晶衍射测试只能针对选定的一块晶体进行测试，这样不能保证可能存在的其他类型的晶体得到相应的测试。所以，我们需要一种原位或者半原位的表征方法对淡黄色溶液进行表征。我们选择了 X 射线吸收精细光谱的研究。测试在上海同步光源提供的 X 射线源进行的并采用标准透射模式，能量范围在 Pd 的 k 吸收边 (24.25 KeV)。图 1-7 是经过傅里叶变换之后的延伸 X 射线吸收精细光谱 (EXAFS)。从中我们可以清楚地观察到三个分别位于 1.4, 2.0 以及 2.4 Å 的峰，代表三种不同的配位壳 (coordination shell)。这三个配位壳的对应的位置和 Pd-C, Pd-Cl 和 Pd-Pd 的键长极为相近。为了能够从 EXAFS 谱中得到更精确的信息，我们使用从单晶结构中获取的 Pd 原子的位置以及和周边原子的配位数据 (如图 1-6 中所标出的数据) 来尝试拟合黄色溶液的 EXAFS 谱。结果是成功的，由拟合得到的 Pd 的配位信息列在表 1-2 中。

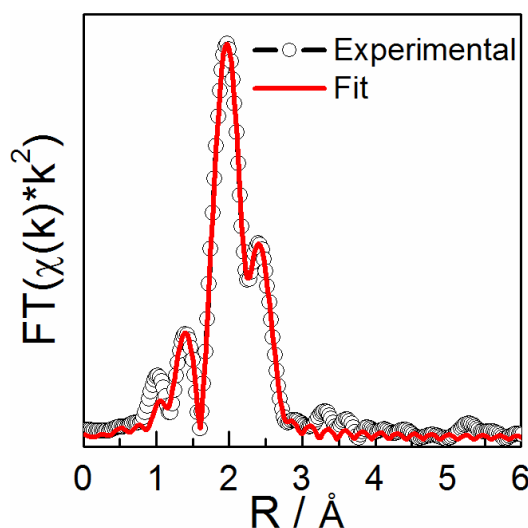


Fig. 1-7 Curve fitting for the EXAFS spectrum of the yellow Pd intermediate

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库